

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

AJ

PUBLICATION NUMBER : 07069721
PUBLICATION DATE : 14-03-95

APPLICATION DATE : 17-06-93
APPLICATION NUMBER : 05171211

APPLICANT : TOHO GAS CO LTD;

INVENTOR : TAMURA MORIYOSHI;

INT.CL. : C04B 35/48 H01B 1/06 H01M 8/02 H01M 8/12

TITLE : ZIRCONIA SOLID-ELECTROLYTIC MATERIAL HAVING HIGH STRENGTH PARTIALLY STABILIZED BY SCANDIA

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an ScPSZ solid-electrolytic material having high strength, having high electrical conductivity and excellent mechanical properties.

CONSTITUTION: This ScPSZ solid-electrolytic material is obtained by compounding mainly the powder obtained by mixing zirconia with 3-6mol.% of scandia in the form of solid solution and baking the compounded powder at a low temperature. This solid-electrolytic material consists of the single phase of tetragonal system and has excellent electrical conductivity and mechanical properties. Powder prepared by the sol-gel processing or the coprecipitation method has high sinterability. The mixing of a very small amount of alumina or mullite to the obtained powder further increases the sinterability.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-69721

(43)公開日 平成7年(1995)3月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 04 B 35/48

H 01 B 1/06

H 01 M 8/02

8/12

A

K 9062-4K

9444-4K

C 04 B 35/48

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平5-171211

(22)出願日

平成5年(1993)6月17日

(71)出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号

(72)発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 田村 守淑

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

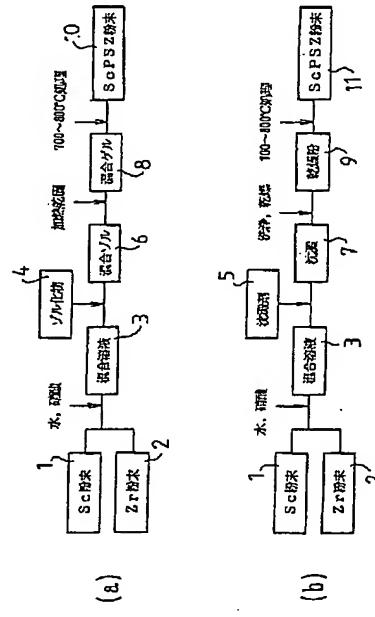
(74)代理人 弁理士 上野 登 (外2名)

(54)【発明の名称】スカンジア部分安定化ジルコニア高強度固体電解質材料

(57)【要約】

【目的】導電率と機械的強度とに優れたScPSZ高強度固体電解質材料を提供すること。

【構成】ジルコニアに3~6モル%のスカンジアを固溶させた粉末を主成分とし、低温度で焼成してなるScPSZ高強度固体電解質材料。正方晶単相からなり、導電率と機械的強度とに優れている。ソルゲル法または共沈法によりその粉末を調製すると焼結性がよい。また、その粉末に微量のアルミナまたはムライトが混入すると、更に焼結性がよい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニアに3~6モル%のスカンジアを固溶させた粉末を主成分とし、低温度で焼成してなることを特徴とするスカンジア部分安定化ジルコニア高強度固体電解質材料。

【請求項2】 前記粉末は、ゾルゲル法または共沈法により調製されてなることを特徴とする請求項1に記載のスカンジア部分安定化ジルコニア高強度固体電解質材料。

【請求項3】 前記粉末に微量のアルミナまたはムライトが混合されてなることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のスカンジア部分安定化ジルコニア高強度固体電解質材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解質型燃料電池(SOFC)に用いられる固体電解質材料などとして好適な高強度固体電解質材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、いわゆる固体電解質材料が各種技術分野および用途において研究開発されている。固体電解質材料を使用する技術分野として例えば、固体電解質型燃料電池(SOFC)は、従来開発してきたリン酸型、溶融炭酸塩型など他の燃料電池に比べて発電効率が良く、排熱温度も高いため効率的な利用が可能な発電システムを構築できるということで近年特に注目を浴びている。

【0003】 ところでこの固体電解質型燃料電池(SOFC)の形態としては、一般に図3に示した平板型のものと、図示しないが円筒型のものと大きく分類される。またこの図3に示した平板型のものにおいても、図4(a)に示した外部マニホールドタイプのものと、図4(b)に示した内部マニホールドタイプのものとが代表的なものとして挙げられる。

【0004】 図3及び図4(a)(b)に示した固体電解質型燃料電池(SOFC)の構造について簡単に説明すると、燃料ガスが接する燃料極20aと空気が接する酸素極20bとの間に固体電解質板30を挟み、燃料極20aの外側および酸素極20bの外側にそれぞれセパレータ40a、40bを設けた構造の単セル50が多数層にわたって積層状に設けられてなる。

【0005】 そして、このように構成された固体電解質型燃料電池(SOFC)においては、燃料極に燃料ガス(水素、一酸化炭素等)が接触し、酸素極には酸化ガス(空気、もしくは酸素)が接触する。そして、酸素極で生成した酸素イオン(O²⁻)が電解質を移動して燃料極に到達し、燃料極ではO²⁻が水素(H₂)と反応して電子を放出する。これにより酸素極と燃料極との間に電位差が発生し、電気の流れが生ずるものである。

【0006】 この固体電解質型燃料電池(SOFC)に

おいて、固体電解質材料の電気的特性、特に導電率が電池の性能に大きく影響する。従来この固体電解質材料には、安定化ジルコニアが用いられてきた。この安定化ジルコニアは、ジルコニア(ZrO₂)が高温度(約1150℃付近)で単斜晶から正方晶へ結晶構造が変化することに伴ない容積変化が生じることから、この容積変化を防ぐ手段としてカルシウム(Ca)やイットリウム(Y)などの酸化物を固溶させて結晶構造の安定化を図ったものである。

【0007】 そして、近年ではカルシウムやイットリウムの代わりにスカンジウムの酸化物を固溶させたスカンジア安定化ジルコニア(Sc₂O₃ Stabilized ZrO₂:以下、「ScSZ」と称する)が、その導電率の高さ等の特徴から注目を集めに至っている。かかるScSZ固体電解質材料は、主材料であるジルコニア(ZrO₂)にスカンジア(Sc₂O₃)を8~15モル%固溶するのが普通であった。ジルコニアに8~15モル%のスカンジアを固溶させると、その結晶構造はほぼ全部が立方晶となり、完全に安定化された状態となる。このScSZ固体電解質材料は、製造方法にもよるが約0.38S/cmという固体電解質材料としては最高水準の導電率を達成することができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来技術における立方晶ScSZ固体電解質材料の場合、以下の問題点を有していた。まず、立方晶のScSZ材料は機械的強度が低く、これを補うため、固体電解質型燃料電池(SOFC)に使用する場合、電解質板の厚さを0.2~0.3mm程度又はそれ以上とする必要があった。特に、いわゆる自立膜平板型のSOFCでは、固体電解質板自体にガスの圧力や熱歪等に耐える強度が求められるので、無理に固体電解質板を薄くすると、疲労等により破壊しやすくて長期耐久性に難点が生じた。

【0009】 一方、電解質板が厚いと、両電極間の全電気抵抗はその分大きくなるので、ScSZ材料本来の高い導電率を有効に活用できず、結果的にSOFCの発電性能を上げることができなかつた。また、8~15モル%という多量のスカンジアを固溶させるので、スカンジウム(Sc)が高価格であることから、材料コストを上昇させることともなっていた。

【0010】 本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、導電率と機械的強度とのバランスに優れた固体電解質材料を提供することにより、例えば固体電解質型燃料電池(SOFC)の固体電解質板に使用した場合に、発電性能と恒久的使用との両立を実現し、かつ材料コストの上昇を抑制することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 このような目的を達成するため本発明者らは、種々の組成によるScSZ固体電

解質材料について実験研究を重ねた結果、ジルコニアに3～6モル%のスカンジアを固溶させた粉末を主成分とし、低温度で焼成してなるスカンジア部分安定化ジルコニアが高強度固体電解質材料として前記目的に適合することを見出だした。

【0012】スカンジアの配合比率が3モル%未満であると、ジルコニアの単斜晶が析出する。単斜晶のジルコニアは導電率が著しく低く、イオン電導の障害となって固体電解質板の全電気抵抗を増大させるので、好ましくない。また、単斜晶ジルコニアは、温度変化による結晶相変態（約1150℃付近で起こる）に伴う体積変化の主因である点でもその存在は好ましくない。一方、スカンジアの配合比率が6モル%を超えると、立方晶ジルコニアの体積比率が多くなり、前記した機械的強度の問題が発生するとともに材料コストが上昇する。

【0013】スカンジアの配合比率が3～6モル%の範囲内にあると、ジルコニアの結晶構造はほぼ全量が正方晶となっている。この正方晶のジルコニア（スカンジア部分安定化ジルコニア： Sc_2O_3 Partially-Stabilized ZrO_2 ：以下、「ScPSZ」と称する）は、立方晶ジルコニアと比較して、導電率ではやや劣るが、機械的強度では約5倍と優れているので、導電率と強度との両立が要求される固体電解質型燃料電池（SOFC）の固体電解質板に適している。

【0014】ここにおいて、前記粉末は、ゾルゲル法または共沈法により調製されるものとするが、スカンジアの均一な固溶や低温度での良好な焼成を可能にする点で望ましい。また、前記粉末に微量のアルミナまたはムライトが混合されていることにより、低温度での焼成を一層良好なものとすることができます。

【0015】

【実施例】以下に本発明の実施例について詳細に説明する。以下に述べる実施例では、固体電解質型燃料電池（SOFC）に供されるスカンジア部分安定化ジルコニア（ScPSZ）高強度固体電解質材料を想定して説明することとする。図1には、ScPSZ高強度固体電解質材料の原料粉末であるScPSZ粉末の製造工程を示している。図1（a）はゾルゲル法による製造工程であり、図1（b）は後述する共沈法による製造工程を示している。最初に第1の実施例として図1（a）のゾルゲル法による製造工程およびそれにより得られるScPSZ粉末、ScPSZ固体電解質について説明する。

【0016】ゾルゲル法によれば、初めに原材料であるスカンジウム粉末1とジルコニウム粉末2を用意する。そして、これらの粉末をスカンジウムが3～6モル%の範囲内の適当な比率で配合し、硝酸と水とに加熱しながら溶解して混合溶液3となる。このときの混合溶液3はスカンジウムとジルコニウムの硝酸塩の混合溶液となっている。

【0017】次に、この混合溶液3にゾル化物4を添加 50

する。ここでゾル化物4として添加するのは、蟻酸とボリエチレングリコール（以下、「PEG」という）である。添加量は、蟻酸についてはモル%で前記硝酸の2倍程度、PEGについては混合溶液全体に対して200m1/1kg程度がよい。これにより、スカンジアとジルコニアとの混合ゾル6が得られる。

【0018】次いで、この混合ゾル6を加熱乾固して混合ゲル8とする。加熱温度は約120℃で、1日乾固すれば約100gの混合ゲル8が得られる。そして、この混合ゲル8を700～800℃で約12時間加熱処理をすると、ScPSZ粉末10を得ることができる。かくして得られたScPSZ粉末10は、スカンジアとジルコニアとが原子レベルで均一性よく混合して正方晶の単相となっており、立方晶、単斜晶等の他相や未反応のスカンジア相を含有していない。

【0019】次に、かかる良好な結晶性を有するScPSZ粉末10から板状のScPSZ固体電解質材料を製造する工程を説明する。まず、上記工程で得られたScPSZ粉末10は20～30μm程度の粒子径を有しているので、粉碎して粒子径を2～3μm程度に整粒してから以下に説明する成形、焼成に供する。

【0020】図2に、その工程を示している。それによれば、初めに整粒済みのScPSZ粉末を板厚100～300μmの板（およそ20cm角板）に成形する。この成形手段としては、この実験例では静水圧プレス機（CIP）を用いて1t/cm²の押圧力により加圧成形している。ただし、この成形手段に限られるものではなく、従来一般に用いられているドクターブレード法やカレンダーロール法により薄板を作成するものであってもよい。尚、このときScPSZ粉末に微量のアルミナ又はムライトを混合して成形してもよい。そしてかかる後、この成形板を1500～1700℃の温度で焼成する。これによりスカンジア（ Sc_2O_3 ）がジルコニア（ ZrO_2 ）中に固溶された正方晶のScPSZ材料よりなる固体電解質板が得られる。

【0021】ここで、本実施例ではゾルゲル法により調製した組成均一性及び結晶性のよいScPSZ粉末より焼成を行っているので粉末の焼結性がよく、1700℃以下の比較的低い焼成温度で焼結体であるScPSZ固体電解質板を得ることができる。また、焼成時間も従来のものより短縮されている。微量のアルミナ又はムライトを混合した場合には、これらが焼結助剤として作用するため、焼結性が更によくなる。これらのことにより、空隙の少ない緻密な組織となり、機械的強度にも優れた焼結体を得ることができる。

【0022】かくして得られたScPSZ固体電解質板の導電率（S/cm）を測定し、従来の物理混合法によるScPSZ粉末から得られた固体電解質板の導電率と比較した。その結果を表1に示す。表1によれば、ゾルゲル法により得られた本発明に係るScPSZ板の導電

率は 0.13 S/cm であり、従来の ScPSZ 板の導電率 0.08 S/cm と比較して 5 割強良好な値となつている。

* [0023]

【表1】

*

	導電率 (S/cm)
ソルゲル法による ScPSZ 板(本発明)	0.13
物理混合法による ScPSZ 板(比較例)	0.08

【0024】また、この ScPSZ 固体電解質板の曲げ強度 (MPa) を測定し、立方晶単相より成る ScSZ 固体電解質板の曲げ強度と比較した。その結果を表2に示す。表2によれば、本発明に係る ScPSZ 板の曲げ強度は約 1300 MPa であり、 ScSZ 板の曲げ強度 275 MPa と比較して約 5 倍の値を示している。

【0025】

【表2】

	曲げ強度 (MPa)
ScPSZ 板(本発明)	1300
ScSZ 板(比較例)	275

【0026】このように本実施例の ScPSZ 固体電解質材料は、スカンジウムとジルコニウムとの混合が原子レベルで均一であり焼結性に優れ、未反応スカンジウムの残留がなく従って結晶相が単相でその安定性に優れ、そして高い導電率と高い機械的強度を有し、かつ不純物の混入がほとんどない緻密な焼結体となっている。

【0027】このことから、本実施例の ScPSZ 材料を固体電解質型燃料電池 (SOFC) の固体電解質板として使用する場合、 $0.04 \sim 0.06 \text{ mm}$ 程度の厚さがあれば充分使用に耐える機械的強度を有する。従って、板厚全体での電気抵抗が低く、 $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ 厚の ScSZ 固体電解質板の電気抵抗を下向る。

【0028】そして、この ScPSZ 固体電解質板を SOFC の固体電解質板として利用する場合には、その両面に燃料極と酸素極とを形成すればよい。これらの電極の形成に当たっては、例えばいわゆるスラリーコーティング法により、これらの極材料のセラミックス粉末を泥状にしてこの ScPSZ 系固体電解質板の片面と反対側の面とにそれぞれ塗布し、かかる後所定温度で焼成すればよい。

【0029】燃料極の場合には、例えばニッケル (Ni) 40 重量% - ジルコニア (ZrO_2) 60 重量% の Ni - ジルコニアサーメット材料を $50 \mu\text{m}$ 程度の厚さでこの ScPSZ 系固体電解質板の片面にコーティングし、 $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度で焼成する。これにより ScPSZ 系固体電解質板の片面に薄膜状の燃料極が形成されることとなる。

【0030】また酸素極の場合には、例えばランタンストロンチウムマンガネイト ($\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$) 材料を $50 \mu\text{m}$ 程度の厚さで固体電解質板の前述の燃料極とは反対側の面にコーティングし、 1150°C 前後の温度で焼成する。これにより ScPSZ 系固体電解質板の反対側の面に、同じく薄膜状の酸素極が形成されることとなる。尚、酸素極の材料の配合比率としては、ランタンマンガネイト 9.5 ~ 8.5 モル%に対し、ストロンチウム 5 ~ 1.5 モル%程度とするのが適当である。かかる固体電解質型燃料電池 (SOFC) では、本発明に係る ScPSZ 高強度固体電解質材料を使用しているので、SOFC としての発電性能に優れ、また固体電解質板の強度も充分で恒久的使用を図ることができる。

【0031】次に、本発明の第2の実施例について説明する。第2の実施例は、 ScPSZ 粉末の製造工程として、前記のソルゲル法の代わりに共沈法を採ったものであり、それ以外は前記第1の実施例と同様である。共沈法による ScPSZ 粉末の製造工程を図1 (b) に示す。共沈法による場合でも、初めにスカンジウム粉末1とジルコニウム粉末2を用意し、これらを適当な比率で配合し、硝酸と水とに加熱溶解して混合溶液3となすまでは前記のソルゲル法の場合と同様である。

【0032】そして共沈法では、この混合溶液3に沈澱剤5を添加する。沈澱剤5として添加するのは、アンモニア水である。混合溶液3は酸性であるので、アルカリ性のアンモニア水により中和されることになる。そしてこのとき、混合溶液3のスカンジウムイオンやジルコニウムイオンと、アンモニア水に含まれる水酸イオンとが結合して、溶解度の低い沈澱7として析出する。この沈澱7は、水酸化スカンジウム (Sc(OH)_3) と水酸化ジルコニウム ($Zr(OH)_4$) との混合物であり、水酸化スカンジウムと水酸化ジルコニウムとが原子レベルで混合しあって非晶質状になっていると考えられる。

また、沈澱剤5として尿素を用いても良い。この場合は尿素を混合し、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ に加熱することによって尿素がアンモニアに分解するので均一にアンモニアを混合するのと同じ効果が得られる。

【0033】そして、この沈澱7を回収して、洗浄・乾燥を行う。ここで洗浄には、pH 7 の純水を用いる。不純物の混入を防ぐためである。また、pH の低い酸性の水を用いると沈澱7が再び溶解してしまう。沈澱7を純

水でよく洗浄したら、乾燥して乾燥粉9を得る。乾燥粉9は水酸化スカンジウムと水酸化ジルコニウムとの混合粉末である。

【0034】次に、この乾燥粉9にゾルゲル法の場合と同様の700~800°Cでの加熱処理を約12時間施す。これにより、水酸化物よりなる乾燥粉9が熱分解して水分と酸化物とに分かれ、水分は蒸発して逃げるので、結局残るのはスカンジウムとジルコニウムとの複合酸化物の粉末、即ちScPSZ粉末11である。このScPSZ粉末11も、ScPSZ粉末10と同様にスカンジアとジルコニアとが原子レベルで均一性よく混合して正方晶の単相となっている。

【0035】また、ScPSZ粉末11は、成形、焼成する際にもゾルゲル法によるものと同様に焼結性がよく、1700°C以下の比較的低い焼成温度と短い焼結時間で良好な焼結体を得ることができる。この場合も、前記第1実施例と同様に、微量のアルミナ又はムライトを混合させて、焼結性を更に向上させることができる。そして得られるScPSZ固体電解質板も、前記第1実施例と同様に優れた導電率を示し、空隙の少ない緻密な組織により優れた機械的強度を示すことが確認された。従って、例えば固体電解質型燃料電池(SOFC)に使用すれば、優れた発電性能を発揮し、安定して使用することができる。

【0036】以上説明したように、ゾルゲル法、共沈法のいずれの方法でも、結晶性、均一性、緻密性等に優れたScPSZ粉末を得て、これを成形、焼成することによりScPSZ高強度固体電解質材料を得ることができる。かかるScPSZ高強度固体電解質材料では、立方晶のScPZ材料の場合よりもスカンジア配合比率が少なく、また必要な板厚も薄くてすむことから、高価なスカンジウムを多量に使用する必要がないので、材料コストが安い。

【0037】また、前記各実施例ではいずれも、スカンジウムとジルコニウムとを硝酸に溶解した硝酸塩の混合溶液から製造することとしたが、硝酸塩以外の出発原料を用いることとしてもよい。ここで使用可能な出発原料としては、硫酸塩やあるいはハロゲン化物等が考えられ

る。また、その用途も固体電解質型燃料電池に限定されるものではない。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によるScPSZ高強度固体電解質材料では以下の効果が期待できる。すなわち、

①正方晶の単相より成るので、導電率と機械的強度と共に優れている。

10 ②ゾルゲル法又は共沈法により得られた均一性及び結晶性のよいScPSZ粉末より成形、焼成することにより、焼結性に優れている。微量のアルミナ又はムライトを混合すれば焼結性が更によい。

③機械的強度が高いので、薄い板厚で固体電解質型燃料電池(SOFC)の固体電解質板に使用でき長期耐久性にも優れる。

④このため固体電解質板全体の電気抵抗が小さく、SOFCとしての発電性能が高い。

⑤スカンジウムの使用量が少ないので、材料コストが安い、等々。

20 したがって、本発明のScPSZ高強度固体電解質材料を固体電解質型燃料電池に適用することは、長期間安定して良好な発電効率が得られ、産業上の有益性は極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

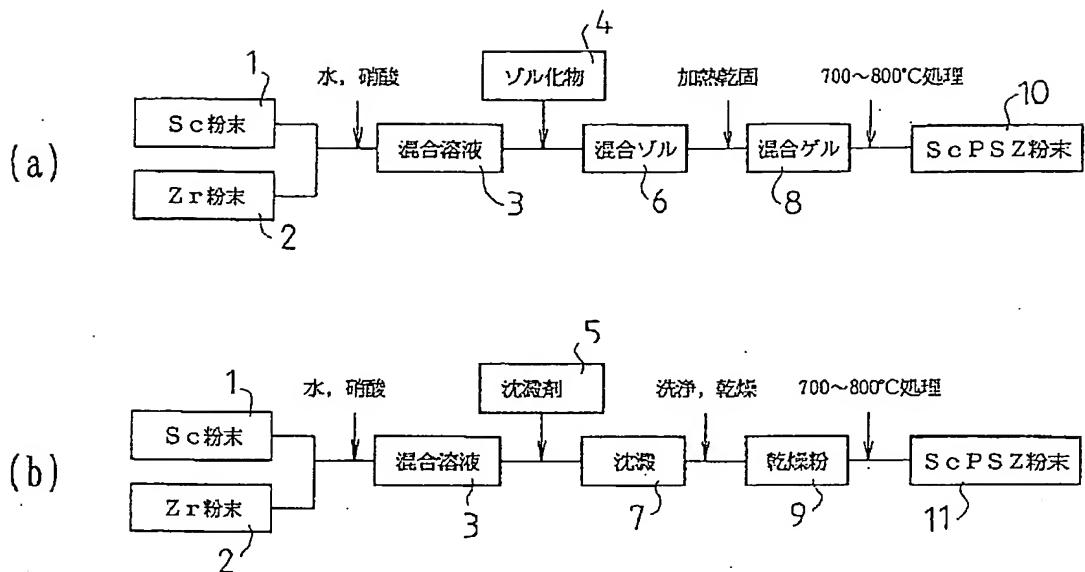
【図1】(a)は本発明に係るScPSZ高強度固体電解質材料の原料であるScPSZ粉末のゾルゲル法による製造工程を示し、(b)は同じく共沈法による製造工程を示す。

30 【図2】本発明に係るScPSZ高強度固体電解質材料を固体電解質型燃料電池における固体電解質板として製造する場合の製造工程図である。

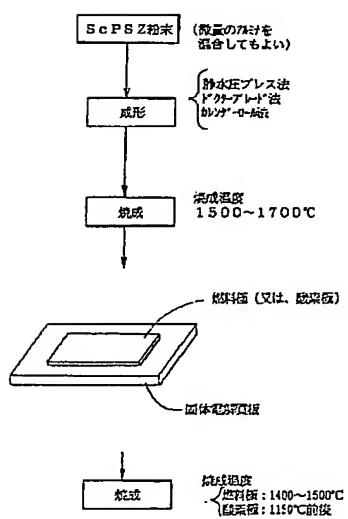
【図3】従来一般に知られる平板型の固体電解質型燃料電池(SOFC)の単セル構造の一例を示した図である。

【図4】(a)は図3に示した平板型燃料電池における外部マニホールドタイプのもの、(b)は同じく内部マニホールドタイプのものの概略構成を示した図である。

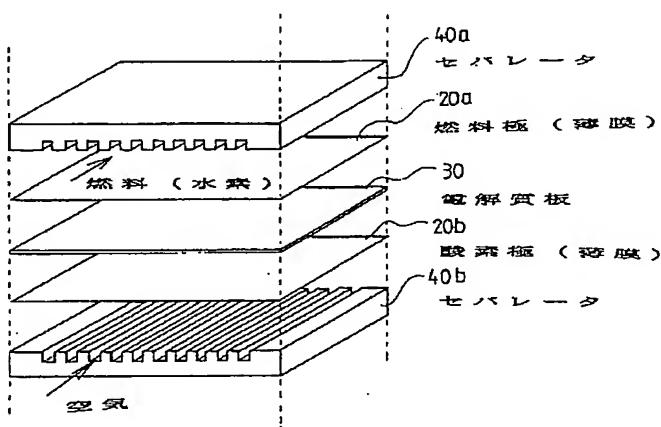
【図1】



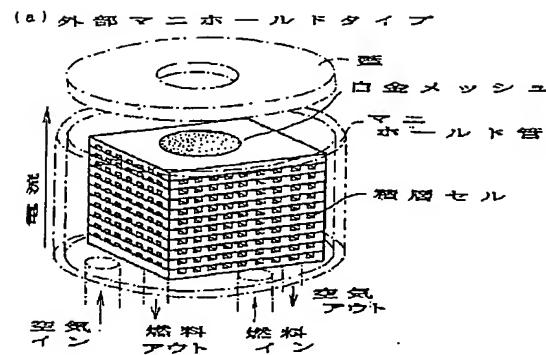
【図2】



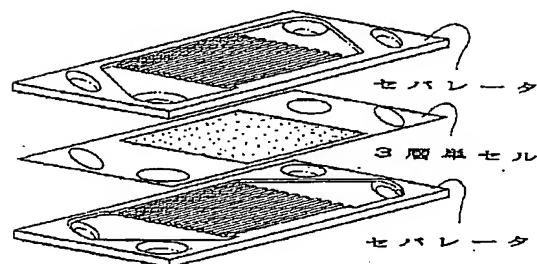
【図3】



【図4】



(b) 内部マニホールドタイプ



* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

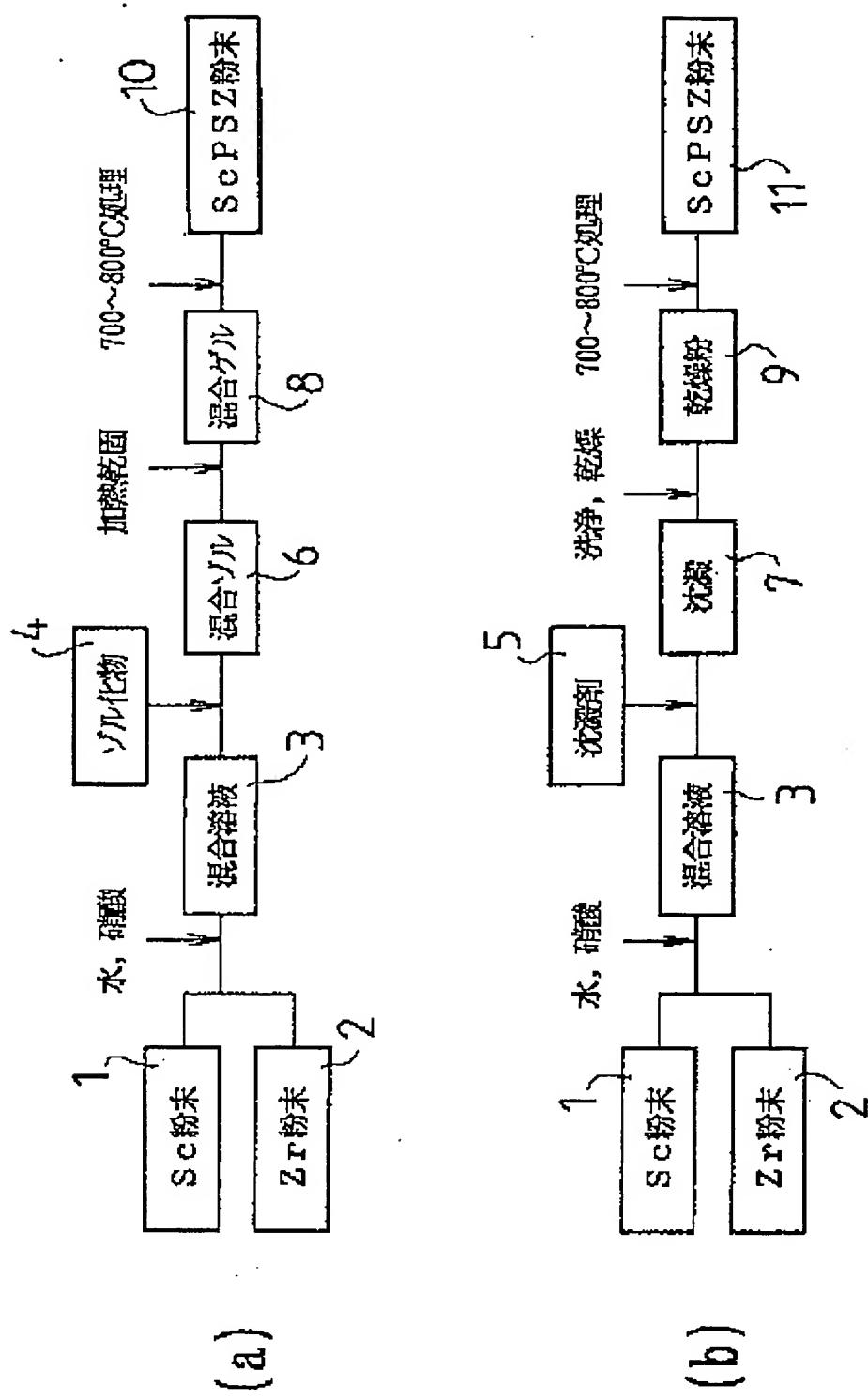
[Claim(s)]

[Claim 1] The scandia partially-stabilized-zirconia high intensity solid electrolyte ingredient which uses as a principal component the powder which made 3-6-mol % of scandia dissolve to a zirconia, and is characterized by coming to calcinate by whenever [low-temperature].

[Claim 2] It is the scandia partially-stabilized-zirconia high intensity solid electrolyte ingredient according to claim 1 characterized by coming to prepare said powder by the sol gel process or the coprecipitation method.

[Claim 3] The scandia partially-stabilized-zirconia high intensity solid electrolyte ingredient according to claim 1 or 2 characterized by said powder coming to mix the alumina or mullite of a minute amount.

[Translation done.]



* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a high intensity solid electrolyte ingredient suitable as a solid electrolyte ingredient used for a solid oxide fuel cell (SOFC).

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in various technical fields and an application, research and development in the so-called solid electrolyte ingredient is done. As a technical field which uses a solid electrolyte ingredient, compared with other fuel cells, such as a phosphoric-acid mold, a melting carbonate mold, etc. which have been developed conventionally, generating efficiency of a solid oxide fuel cell (SOFC) is good, since exhaust heat temperature is also high, I hear that it can build the generation-of-electrical-energy system in which efficient use is possible, and it is capturing the spotlight especially in recent years.

[0003] By the way, although not illustrated as a gestalt of this solid oxide fuel cell (SOFC) with the thing of the monotonous mold generally shown in drawing 3, it is roughly classified into a cylindrical thing. Moreover, also in the thing of the monotonous mold shown in this drawing 3, the thing of the external manifold type shown in drawing 4 R>4 (a) and the thing of the internal manifold type shown in drawing 4 R>4 (b) are mentioned as a typical thing.

[0004] If the structure of a solid oxide fuel cell (SOFC) shown in drawing 3 and drawing 4 (a), and (b) is explained briefly, the solid electrolyte plate 30 will be inserted between oxygen pole 20b to which air touches fuel electrode 20a which fuel gas touches, and it will come to prepare many single cells 50 of the structure which formed Separators 40a and 40b in the outside of fuel electrode 20a, and the outside of oxygen pole 20b, respectively in the shape of a laminating over a layer.

[0005] And in the solid oxide fuel cell (SOFC) constituted in this way, fuel gas (hydrogen, carbon monoxide, etc.) contacts a fuel electrode, and oxidation gas (air or oxygen) contacts an oxygen pole. And the oxygen ion (O_2^-) generated on the oxygen pole moves an electrolyte, a fuel electrode is reached, and in a fuel electrode, O_2^- reacts with hydrogen (H_2), and emits an electron. The potential difference occurs between an oxygen pole and a fuel electrode by this, and electric flow arises.

[0006] In this solid oxide fuel cell (SOFC), the electrical characteristics of a solid electrolyte ingredient, especially conductivity influence the engine performance of a cell greatly. Fully stabilized zirconia has been conventionally used for this solid electrolyte ingredient. A zirconia (ZrO_2) makes oxides, such as calcium (calcium) and an yttrium (Y), dissolve as a means which prevents this volume change since volume change arises from a monoclinic system in connection with the crystal structure changing to ***** in high temperature (near about 1150 degree C), and this fully stabilized zirconia attains stabilization of the crystal structure.

[0007] And in recent years, the scandia fully stabilized zirconia ("ScSZ" is called below Sc_2O_3 Stabilized ZrO_2) which made the oxide of a scandium dissolve instead of calcium or an yttrium has come to attract attention from the descriptions, such as height of the conductivity. the zirconia (ZrO_2) this ScSZ solid electrolyte ingredient of whose is a charge of a principal member -- scandia (Sc_2O_3) -- 8-15-mol % -- dissolving usually came out. If 8-15-mol % of scandia is made to dissolve to a zirconia, mostly, all serve as a cubic and the crystal structure will be in the condition of having stabilized completely. This ScSZ solid electrolyte ingredient is about 0.38 S/cm, although based also on the manufacture approach. Conductivity of the highest level can be attained as a solid electrolyte ingredient to say.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the case of the cubic ScSZ solid electrolyte ingredient in the above-mentioned conventional technique, it had the following troubles. First, the cubic ScSZ ingredient had the low mechanical strength, and in order to compensate this, when using it for a solid oxide fuel cell (SOFC), it needed to

make thickness of an electrolyte plate about 0.2-0.3mm or more than it. Especially, in the so-called self-supported film monotonous type of SOFC, since the solid electrolyte plate itself was asked for the reinforcement which bears a pressure, a thermal strain, etc. of gas, when the solid electrolyte plate was made thin by force, the difficulty arose in endurance over a long period of time that it is easy to destroy by fatigue etc.

[0009] On the other hand, since the total electric resistance between two electrodes became that much large when the electrolyte plate was thick, the high conductivity of ScSZ ingredient original could not be utilized effectively, and the generation-of-electrical-energy engine performance of SOFC was not able to be improved as a result. Moreover, since a lot of scandias of 8-15-mol % were made to dissolve and the scandium (Sc) was an expensive rank, it had also been raising ingredient cost.

[0010] The place which it is made in order that this invention may solve such a trouble, and is made into the purpose is to realize coexistence with the generation-of-electrical-energy engine performance and lasting use, and control the rise of ingredient cost, when it is used for the solid electrolyte plate of a solid oxide fuel cell (SOFC) by offering the solid electrolyte ingredient excellent in the balance of conductivity and a mechanical strength.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to attain such a purpose, under [it is ***** about the scandia partially stabilized zirconia which this invention persons use as a principal component the powder which made 3-6 mol % of scandia dissolve to a zirconia as a result of repeating experiment research about the ScSZ solid electrolyte ingredient by various presentations, and it comes to calcinate by whenever / low-temperature / suiting said purpose as a high intensity solid electrolyte ingredient].

[0012] The monoclinic system of a zirconia deposits that the rate of a compounding ratio of scandia is less than [3 mol %]. A monoclinic system zirconia has remarkably low conductivity, and since it becomes the failure of ionic conduction and the total electric resistance of a solid electrolyte plate is increased, it is not desirable. Moreover, the existence is not desirable at the point that a monoclinic system zirconia is the main factor of the volume change accompanying the crystal phase transformation (it happens near about 1150 degree C) by the temperature change. On the other hand, if the rate of a compounding ratio of scandia exceeds six-mol %, the rate of a volume ratio of a cubic zirconia increases, and while the above mentioned problem of a mechanical strength occurs, ingredient cost will go up.

[0013] If the rate of a compounding ratio of scandia is in 3-6-mol within the limits which is %, as for the crystal structure of a zirconia, the whole quantity serves as ***** mostly. Although the zirconia (scandia partially stabilized zirconia: call "ScPSZ" below Sc_2O_3 Partially-Stabilized ZrO_2) of this ***** is a little inferior with conductivity as compared with a cubic zirconia, since it excels in the mechanical strength with about 5 times, it is suitable for the solid electrolyte plate of a solid oxide fuel cell (SOFC) with which coexistence with conductivity and reinforcement is demanded.

[0014] As for said powder, in here, it is desirable to be prepared by the sol gel process or the coprecipitation method at the point which enables uniform dissolution of scandia, and good baking of whenever [low-temperature]. Moreover, when the alumina or mullite of a minute amount is mixed by said powder, baking of whenever [low-temperature] can be made much more good.

[0015]

[Example] The example of this invention is explained below at a detail. Suppose that it explains supposing the scandia partially-stabilized-zirconia (ScPSZ) high intensity solid electrolyte ingredient with which a solid oxide fuel cell (SOFC) is presented in the example described below. The production process of the ScPSZ powder which is raw material powder of a ScPSZ high intensity solid electrolyte ingredient is shown in drawing 1. Drawing 1 (a) is a production process by the sol gel process, and drawing 1 (b) shows the production process by the coprecipitation method mentioned later. The production process by the sol gel process of drawing 1 (a) and the ScPSZ powder obtained by that cause, and a ScPSZ solid electrolyte are explained to the beginning as the 1st example.

[0016] According to the sol gel process, the scandium powder 1 and the zirconium powder 2 which are a raw material first are prepared. And it dissolves a scandium blending these powder by 3-6-mol% of suitable ratio within the limits, and heating it in a nitric acid and water, and makes with a mixed solution 3. The mixed solution 3 at this time is a scandium and the mixed solution of the nitrate of a zirconium.

[0017] Next, the solation object 4 is added to this mixed solution 3. It is formic acid and the polyethylene glycol (henceforth "PEG") which are added as a solation object 4 here. About formic acid, 200ml / about 1kg of an addition are [PEG / about 2 times of said nitric acid, and] good at mol % to the whole mixed solution. Thereby, the mixed sol 6 of scandia and a zirconia is obtained.

[0018] Subsequently, heating hardening by drying of this mixed sol 6 is carried out, and it considers as the mixed gel 8. Whenever [stoving temperature] is about 120 degrees C, and if it will harden by drying for one day, about 100g mixed

gel 8 will be obtained. And if heat-treatment is carried out for this mixed gel 8 at 700-800 degrees C for about 12 hours, the ScPSZ powder 10 can be obtained. Scandia and a zirconia are mixed with sufficient homogeneity on atomic level, and serve as single phase of ******, and the ScPSZ powder 10 obtained in this way does not contain other phases or unreacted scandia phases, such as a cubic and a monoclinic system.

[0019] Next, the process which manufactures a tabular ScPSZ solid electrolyte ingredient from the ScPSZ powder 10 which has the starting good crystallinity is explained. First, since the ScPSZ powder 10 obtained at the above-mentioned process has the particle diameter of about 20-30 micrometers, after it grinds it and it carries out the particle size regulation of the particle diameter to about 2-3 micrometers, shaping explained below and baking are presented with it.

[0020] The process is shown in drawing 2. According to it, ScPSZ powder [finishing / a particle size regulation] is first fabricated to the plate (about 20cm corner guard) of 100-300 micrometers of board thickness. As this shaping means, a hydrostatic-pressure press machine (CIP) is used in this example of an experiment, and it is 1 t/cm². Pressing is carried out by thrust. However, it is not restricted to this shaping means and sheet metal may be manufactured by the doctor blade method and the calendering roll method which are generally used conventionally. In addition, the alumina or mullite of a minute amount may be mixed and fabricated to ScPSZ powder at this time. And this shaping plate is calcinated at the temperature of 1500-1700 degrees C after an appropriate time. The solid electrolyte plate which consists of a ScPSZ ingredient of ***** with which scandia (Sc₂O₃) dissolved in the zirconia (ZrO₂) by this is obtained.

[0021] Here, in this example, since it is calcinating from good ScPSZ powder the presentation homogeneous prepared with the sol gel process, and crystalline, a powdered degree of sintering is good and can obtain the ScPSZ solid electrolyte plate which is a sintered compact in a comparatively low burning temperature of 1700 degrees C or less. Moreover, firing time is also shortened from the conventional thing. When the alumina or mullite of a minute amount is mixed, in order that these may act as sintering acid, a degree of sintering becomes still better. By these things, it consists of little precise organization of an opening, and the sintered compact excellent also in the mechanical strength can be obtained.

[0022] The conductivity (S/cm) of the ScPSZ solid electrolyte plate obtained in this way was measured, and it compared with the conductivity of the solid electrolyte plate obtained from the ScPSZ powder by the conventional physical alligation. The result is shown in Table 1. the conductivity of the ScPSZ plate which is applied to this invention obtained by the sol gel process according to Table 1 -- 0.13 S/cm it is -- conductivity 0.08 S/cm of the conventional ScPSZ plate It compares and has become a value with a little more than 50 good percent.

[0023]

[Table 1]

	導電率 (S/cm)
ソルゲル法によるScPSZ板(本発明)	0.13
物理混合法によるScPSZ板(比較例)	0.08

[0024] Moreover, the flexural strength (MPa) of this ScPSZ solid electrolyte plate was measured, and it compared with the flexural strength of the ScSZ solid electrolyte plate which consists of cubic single phase. The result is shown in Table 2. According to Table 2, the flexural strength of the ScPSZ plate concerning this invention is about 1300 MPa(s), and shows one about 5 times the value of this as compared with flexural strength 275MPa of a ScSZ plate.

[0025]

[Table 2]

	曲げ強度 (MPa)
ScPSZ板(本発明)	1300
ScSZ板(比較例)	275

[0026] Thus, the ScPSZ solid electrolyte ingredient of this example serves as a precise sintered compact which mixing with a scandium and a zirconium is uniform on atomic level, it excels in a degree of sintering, and there is no residual

of an unreacted scandia phase, therefore a crystal phase excels [sintered compact] in the stability in single phase, has high conductivity and a high mechanical strength, and does not almost have mixing of an impurity.

[0027] From this, when using the ScPSZ ingredient of this example as a solid electrolyte plate of a solid oxide fuel cell (SOFC), if there is thickness of about 0.04-0.06mm, it has the mechanical strength which is equal to use enough. Therefore, the electric resistance in the whole board thickness is low, and less than the electric resistance of the ScSZ solid electrolyte plate of 0.2-0.3mm thickness.

[0028] And what is necessary is just to form a fuel electrode and an oxygen pole in those both sides, in using this ScPSZ solid electrolyte plate as a solid electrolyte plate of SOFC. What is necessary is to make the ceramic powder of these pole ingredients into the shape of mud, to apply it to one side of this ScPSZ system solid electrolyte plate, and the field of the opposite side, respectively, and just to calcinate it at predetermined temperature after an appropriate time with the so-called slurry coating method, in formation of these electrodes, for example.

[0029] In the case of a fuel electrode, one side of this ScPSZ system solid electrolyte plate is coated with nickel-zirconia cermet ingredient of 60 % of the weight of (Nickel nickel) 40-% of the weight-zirconias (ZrO_2) by the thickness of about 50 micrometers, and it is calcinated at the temperature of 1400-1500 degrees C. A thin film-like fuel electrode will be formed in one side of a ScPSZ system solid electrolyte plate by this.

[0030] Moreover, in the case of an oxygen pole, with the above-mentioned fuel electrode of a solid electrolyte plate, the field of the opposite side is coated for example, with a lanthanum strontium comics NEITO ($La (Sr) MnO_3$) ingredient by the thickness of about 50 micrometers, and it is calcinated at the temperature around 1150 degrees C. Similarly a thin film-like oxygen pole will be formed in the field of the opposite side of a ScPSZ system solid electrolyte plate by this. In addition, it is appropriate to consider as about strontium 5-15 mol % to 95-85 mol % of lanthanum comics NEITO as a rate of a compounding ratio of the ingredient of an oxygen pole. In this solid oxide fuel cell (SOFC), since the ScPSZ high intensity solid electrolyte ingredient concerning this invention is used, it can excel in the generation-of-electrical-energy engine performance as SOFC, and can be enough come also out of the reinforcement of a solid electrolyte plate, and lasting use can be aimed at.

[0031] Next, the 2nd example of this invention is explained. The 2nd example takes a coprecipitation method instead of the aforementioned sol gel process as a production process of ScPSZ powder, and is the same as said 1st example except it. The production process of the ScPSZ powder by the coprecipitation method is shown in drawing 1 (b). Even when based on a coprecipitation method, it is the same as that of the case of the aforementioned sol gel process until prepare the scandium powder 1 and the zirconium powder 2 first, it blends these by the suitable ratio, it carries out the heating dissolution at a nitric acid and water and it makes with a mixed solution 3.

[0032] And in a coprecipitation method, a precipitation reagent 5 is added to this mixed solution 3. It is aqueous ammonia which is added as a precipitation reagent 5. Since a mixed solution 3 is acidity, it will be neutralized by alkaline aqueous ammonia. And at this time, the scandium ion and zirconium ion of a mixed solution 3, and the hydroxide ion contained in aqueous ammonia join together, and it deposits as low precipitation 7 of solubility. This precipitation 7 is the mixture of a hydroxylated scandium ($Sc_3 (OH)$) and zirconium hydroxide ($Zr_4 (OH)$), and is considered that a hydroxylated scandium and zirconium hydroxide are mixed, there are on atomic level, and it has become amorphous substance-like. Moreover, a urea may be used as a precipitation reagent 5. In this case, a urea is mixed, and since a urea decomposes into ammonia by heating at 70-80 degrees C, the same effectiveness as mixing ammonia to homogeneity is acquired.

[0033] And these precipitation 7 is collected and washing and desiccation are performed. The pure water of pH7 is used for washing here. It is for preventing mixing of an impurity. Moreover, if acid water with low pH is used, precipitation 7 will dissolve again. If pure water often washes precipitation 7, it will dry and the desiccation powder 9 will be obtained. The desiccation powder 9 is the mixed powder of a hydroxylated scandium and zirconium hydroxide.

[0034] Next, heat-treatment at the 700-800 degrees C same into this desiccation powder 9 as the case of a sol gel process is performed for about 12 hours. Since the desiccation powder 9 which consists of a hydroxide pyrolyzes by this, it is divided into moisture and oxide and moisture evaporates and escapes, what it remains in after all is, the powder 11, i.e., the ScPSZ powder, of the multiple oxide of a scandium and a zirconium. Like [this ScPSZ powder 11] the ScPSZ powder 10, scandia and a zirconia are mixed with sufficient homogeneity on atomic level, and serve as single phase of *****.

[0035] Moreover, as well as what is depended on a sol gel process in case the ScPSZ powder 11 is fabricated and it calcinates, a degree of sintering is good and can obtain a good sintered compact by the comparatively low burning temperature of 1700 degrees C or less, and short sintering time amount. Also in this case, like said 1st example, the alumina or mullite of a minute amount can be mixed and a degree of sintering can be raised further. And it was checked that the conductivity which was excellent like [the ScPSZ solid electrolyte plate obtained] said 1st example is shown,

and the mechanical strength which was excellent with little precise organization of an opening is shown. If it follows, for example, is used for a solid oxide fuel cell (SOFC), it demonstrates, and the outstanding generation-of-electrical-energy engine performance can be used, being stabilized.

[0036] As explained above, the ScPSZ powder excellent in crystallinity, homogeneity, compactness, etc. can be obtained by any approach of a sol gel process and a coprecipitation method, and a ScPSZ high intensity solid electrolyte ingredient can be obtained by fabricating and calcinating this. Since the rate of a scandia compounding ratio does not need to use an expensive scandium so much from required board thickness being also thin and ending few rather than the case of a cubic ScPZ ingredient with this ScPSZ high intensity solid electrolyte ingredient, ingredient cost is cheap.

[0037] Moreover, although [said each example] each manufactures a scandium and a zirconium from the mixed solution of the nitrate which dissolved in the nitric acid, it is good also as using start raw materials other than a nitrate. as a start raw material usable here -- a sulfate -- or a halogenide etc. can be considered. Moreover, the application is not limited to a solid oxide fuel cell, either.

[0038]

[Effect of the Invention] As explained above, with the ScPSZ high intensity solid electrolyte ingredient by this invention, the following effectiveness is expectable. That is, since it consists of the single phase of ** ******, both conductivity and a mechanical strength are excellent.

** Excel in the degree of sintering by fabricating and calcinating from good ScPSZ powder homogeneous [which was acquired by the sol gel process or the coprecipitation method], and crystalline. If the alumina or mullite of a minute amount is mixed, a degree of sintering is still better.

** Since the mechanical strength is high, it can be used for the solid electrolyte plate of a solid oxide fuel cell (SOFC) by thin board thickness, and excel also in endurance over a long period of time.

** For this reason, the electric resistance of the whole solid electrolyte plate is small, and the generation-of-electrical-energy engine performance as SOFC is high.

*** -- since there is little amount of the scandium used, ingredient cost is cheap.

Therefore, applying the ScPSZ high intensity solid electrolyte ingredient of this invention to a solid oxide fuel cell is stabilized for a long period of time, good generating efficiency is acquired, and the benefit on industry is very high.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Industrial Application] This invention relates to a high intensity solid electrolyte ingredient suitable as a solid electrolyte ingredient used for a solid oxide fuel cell (SOFC).

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) shows the production process by the sol gel process of the ScPSZ powder which is the raw material of the ScPSZ high intensity solid electrolyte ingredient concerning this invention, and, similarly (b) shows the production process by the coprecipitation method.

[Drawing 2] It is a production process Fig. in the case of manufacturing the ScPSZ high intensity solid electrolyte ingredient concerning this invention as a solid electrolyte plate in a solid oxide fuel cell.

[Drawing 3] It is drawing having shown an example of the single cellular structure of the solid oxide fuel cell (SOFC) of the monotonous mold generally known conventionally.

[Drawing 4] The external manifold type thing in the monotonous mold fuel cell which showed (a) to drawing 3 , and (b) are drawings having shown the outline configuration of an internal manifold type thing similarly.

[Translation done.]

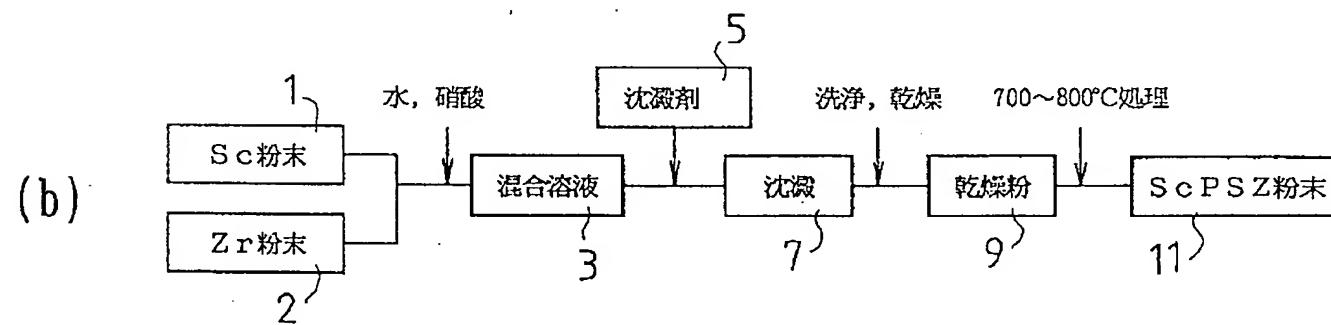
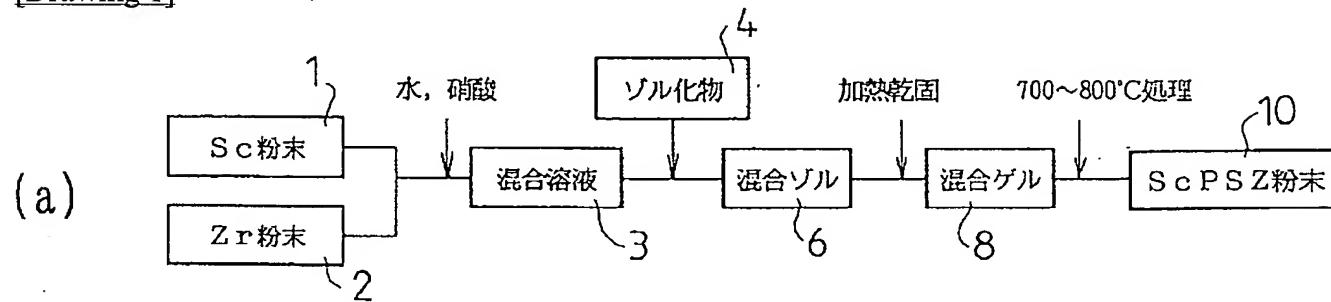
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

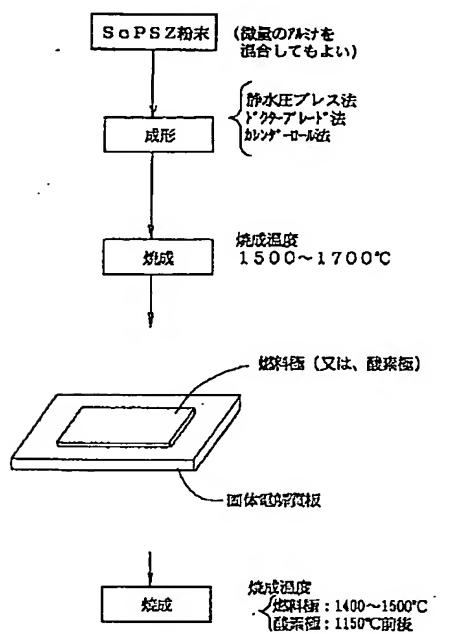
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

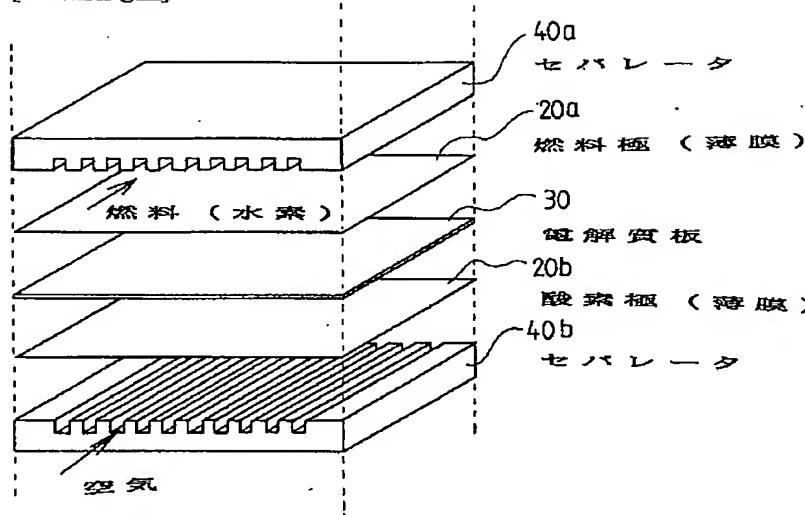
[Drawing 1]



[Drawing 2]

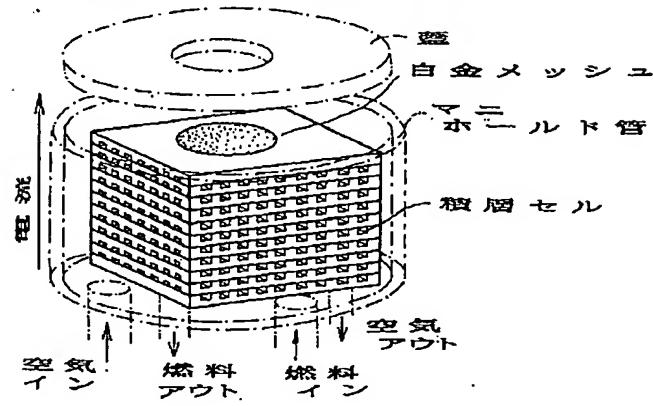


[Drawing 3]

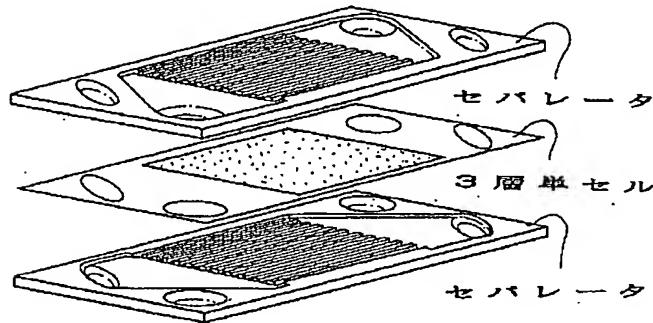


[Drawing 4]

(a) 外部マニホールドタイプ



(b) 内部マニホールドタイプ



[Translation done.]